

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-057693

(43)Date of publication of application : 27.02.1990

(51)Int.Cl. C25B 1/00

(21)Application number : 63-206262

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 22.08.1988

(72)Inventor : YAMAGUCHI MUNETOSHI
KAGAWA KEIICHI
KITAMURA YASUO
HATA YOSHIMI

(54) PRODUCTION OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce electrolytic MnO₂ having a large specific surface area by adding an aq. phosphoric acid soln. to a soln. contg. manganese sulfate and sulfuric acid as an electrolytic soln.

CONSTITUTION: An aq. phosphoric acid soln. is added to a soln. contg. manganese sulfate and sulfuric acid as an electrolytic soln. so as to regulate the concn. of phosphoric acid to about 0.1-3.0g/l. Electrolysis is carried out with the resulting electrolytic soln. at about 90-100° C and about 50-100A/m² current density to produce electrolytic MnO₂. This electrolytic MnO₂ has a large specific surface area and a lithium cell using the MnO₂ as an active material for the positive electrode exhibits high discharge performance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-57693

⑬ Int. Cl.⁵
C 25 B 1/00

識別記号 庁内整理番号
B 6686-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電解二酸化マンガンの製造法

⑯ 特 願 昭63-206262

⑰ 出 願 昭63(1988)8月22日

⑱ 発 明 者	山 口	宗 利	広島県竹原市竹原町1533-1
⑲ 発 明 者	賀 川	恵 市	広島県竹原市竹原町652-15
⑳ 発 明 者	北 村	保 雄	広島県竹原市下野町4262-22
㉑ 発 明 者	畑	祥 巳	広島県竹原市竹原町678-7
㉒ 出 願 人	三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号		
㉓ 代 理 人	弁理士 伊 東 辰 雄 外1名		

明 細 書

1. 発明の名称

電解二酸化マンガンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 硫酸マンガンおよび硫酸溶液を電解液として電解を行ない、電解二酸化マンガンを製造するに際し、電解液中にリン酸水溶液を添加することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造法。

2. 前記電解液中のリン酸濃度が 0.1～ 3.0 g / l である請求項1に記載の電解二酸化マンガンの製造法。

3. リチウム電池の正極活物質に用いられる請求項1または2に記載の電解二酸化マンガンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電解二酸化マンガンの製造法に関し、詳しくは、使用される電解液中にリン酸水溶液を添加することによって、電解電圧の上昇を伴わずに高比表面積を有する電解二酸化マンガンが得

られる製造法に関する。

[従来技術および発明が解決しようとする課題]

従来より知られてるように、電解二酸化マンガンは、硫酸マンガンおよび硫酸溶液を電解液として用い、電解製造する方法が一般的に用いられている。

このようにして得られた電解二酸化マンガンの BET 法測定による比表面積は、50 ml / g 以下が通常であるが、リチウム電池の正極活物質や触媒等の用途には、最近特に反応面積が大きいほうがよいとされており、従来のもものよりさらに高い比表面積を有する電解二酸化マンガンが必要とされている。

この高比表面積を有する電解二酸化マンガンの製造法としては、出来るだけ高い電流密度で電解する方法があるが、電解によって生じる発生期の酸素によって陽極であるチタン電極表面が酸化されて不動態化を生じて電解電圧が上昇し、電力消費量が多くなるとか、長期間の電解が不可能となる等の課題がある。

本発明は、電解における陽極の不動態化を防止し、長期間連続して安定な操業ができ、しかも従来の電解二酸化マンガンの製造法と比較して高い比表面積を有する電解二酸化マンガンの製造法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の上記目的は、電解液中にリン酸水溶液を添加することによって達成される。

すなわち、本発明の電解二酸化マンガンの製造法は、硫酸マンガンをおよび硫酸溶液を電解液として電解を行ない、電解二酸化マンガンを製造するに際し、電解液中にリン酸水溶液を添加することを特徴とするものである。

本発明の製造法においては、電解液として硫酸マンガンをおよび硫酸の溶液を用いる。この電解液中のマンガンの濃度は20～50 g/l、硫酸濃度は30～80 g/lが一般的である。また、電極として陽極にはチタン等、陰極にはカーボン等が用いられる。

また、電解二酸化マンガンの電解条件としては、

通常、浴温90～100℃、電流密度50～100 A/mlで行なわれる。

本発明では、電解液中にリン酸溶液を添加する。このリン酸溶液の添加は、例えば電解槽底部から電極板間に補給硫酸マンガンの溶液と共に均一に添加する。

この電解液中のリン酸の濃度は0.1～3.0 g/lであることが、得られる電解二酸化マンガンの特性から好ましい。

このようにして得られた電解二酸化マンガンは高い比表面積を有する。また、この電解二酸化マンガンを正極活物質としたリチウム電池は、高い放電性能を示す。

〔実施例〕

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例 1

加温装置を設けた内容積 3 l の電解槽に陽極としてチタン板、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊せしめ、電解槽の底部に硫酸マンガンをおよび

リン酸溶液からなる電解補給液の添加管を設けたものを使用した。

電解補給液は、硫酸マンガンの溶液に、リン酸を1.0 g/lとなるように調整した。

この補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して、第1表に示すように、電解液の組成をマンガンを50 g/l、硫酸30 g/lとなるように調整し、電解は、電解浴の温度を95±1℃に保ち、電流密度 100 A/mlで行なった。

15日間電解した後、電解二酸化マンガンを電着した陽極板を取り出し、常法の後処理を実施し、得られた電解二酸化マンガンの比表面積を測定し、第1表に示すと共に、その際の単槽電圧推移曲線を第1図に図示した。

次に、得られた電解二酸化マンガン 0.135 g に黒鉛0.09 g および四フッ化エチレン樹脂0.06 g を混合し、3 t/cm²で加圧成形し、陽極合剤を調製した。なお、ここで用いた電解二酸化マンガンは、焙焼したものを用い、黒鉛および四フッ化エチレン樹脂は予備乾燥したものを用いた。

得られた陽極合剤を用いて第2図に示されるようなテストセルを作成し、20℃の室温下で2.5 KΩの連続放電を行なった。これらの操作は、すべてアルゴン雰囲気下のドライボックス中で行った。電解液はプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶液に過塩素酸リチウム1モル/lを溶解したものをを用いた。この際に使用した試薬は常法により乾燥処理したものを用いた。また、陰極は、シート状の金属リチウムを陽極合剤と同一の直径になるように打ち抜いて使用した。

また、第2図のテストセルにおいて、1は電流を外部に取り出すための陰極端子、2はテフロン樹脂製の絶縁物を示し、それぞれがねじ込み式でセルの密閉ができるようになっている。さらに、3は陰極板、4は圧着したシート状の金属リチウム、5は不織布製のセパレータ、6は前記の方法で作成した陽極合剤、7はステンレス製の陽極をそれぞれ示す。

この放電試験の結果を第3図に示す。

実施例 2 ～ 3

実施例 1 と同様の装置を用い、電解条件を第 1 表のように変え、かつ浴温を $98 \pm 2^\circ\text{C}$ として 15 日間電解を行なった。

実施例 1 と同様に後処理を行ない、得られた電解二酸化マンガンの比表面積を第 1 表に示すと共に、その際の単槽電圧推移曲線を第 1 図に図示した。

比較例 1

実施例 1 と同様の装置を用い、リン酸溶液を添加しない以外は、実施例 1 と同様の電解条件で 15 日間電解を行なった。

実施例 1 と同様に後処理を行ない、得られた電解二酸化マンガンの比表面積を第 1 表に示すと共に、その際の単槽電圧推移曲線を第 1 図に図示した。

また、実施例 1 と同様の方法で第 2 図に示されるようなテストセルを作成し、実施例 1 と同様の条件で連続放電を行なった。この放電試験の結果を第 3 図に示す。

比較例 2

実施例 1 と同様の装置を用い、リン酸溶液を添加せず、電流密度を $150 \text{ A} / \text{cm}^2$ とした以外は、実施例 1 と同様の電解条件で 10 日間電解を行なった。

実施例 1 と同様に後処理を行ない、得られた電解二酸化マンガンの比表面積を第 1 表に示すと共に、その際の単槽電圧推移曲線を第 1 図に図示した。

第 1 表

実施例・ 比較例	電 解 条 件				比表面積 (m^2/g)
	電流密度 (A/cm^2)	電解液組成 (g/l) マンガ 硫 酸	リン酸添加量 (g/l)	電解電圧 (V)	
実施例 1	100	50 30	1.0	2.1 ~ 2.5	75
実施例 2	100	22 80	0.1	2.1 ~ 2.2	63
実施例 3	80	40 50	3.0	2.1 ~ 2.3	77
比較例 1	100	50 30	—	2.1 ~ 2.6	36
比較例 2	150	50 30	—	2.5 ~ 10.0	55

第 1 表に示されるように、実施例 1 ～ 3 で得られた電解二酸化マンガンは、比較例 1 ～ 2 により得られた電解二酸化マンガンの比較して高い比表面積を示す。

また、第 1 図から明らかなように、電流密度を高くした比較例 2 では、槽電圧が上昇し、長期間の電解が不可能となった。

さらに、第 3 図に図示されるように、実施例 1 は比較例 1 と比較して、放電末期における持続時間の大幅な伸びがみられ、また高い放電電圧を示し、非水電解液電池として極めて良好な電池特性を示していた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、硫酸マンガンの電解液を電解液として電解を行ない、電解二酸化マンガンを製造するに際し、電解液中にリン酸水溶液を添加する本発明の製造法によって、従来の電解二酸化マンガンの比較して高い比表面積を有する電解二酸化マンガンが得られ、また電解時に槽電圧が上昇することもないので長期間連続して安

定な操作ができる。

また、本発明により得られた電解二酸化マンガンをリチウム電池の正極活物質として用いることによって、良好な電池特性が得られる。

従って、本発明の製造法は、電解二酸化マンガンの製造法として好適である。

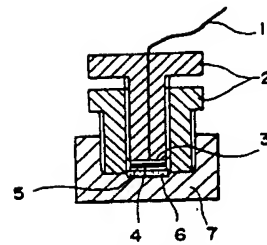
4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例および比較例における電解時間と槽電圧の関係（単槽電圧推移曲線）を示したグラフ、

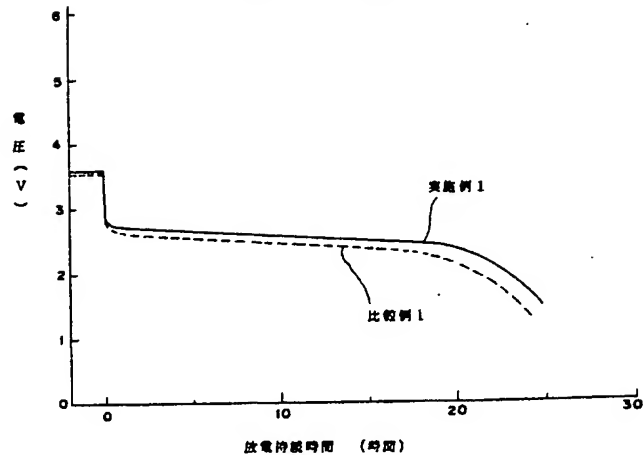
第2図は、実施例1および比較例1で用いたテストセルの概略断面説明図、そして

第3図は、実施例1および比較例1における電圧と放電持続時間の関係を示すグラフ。

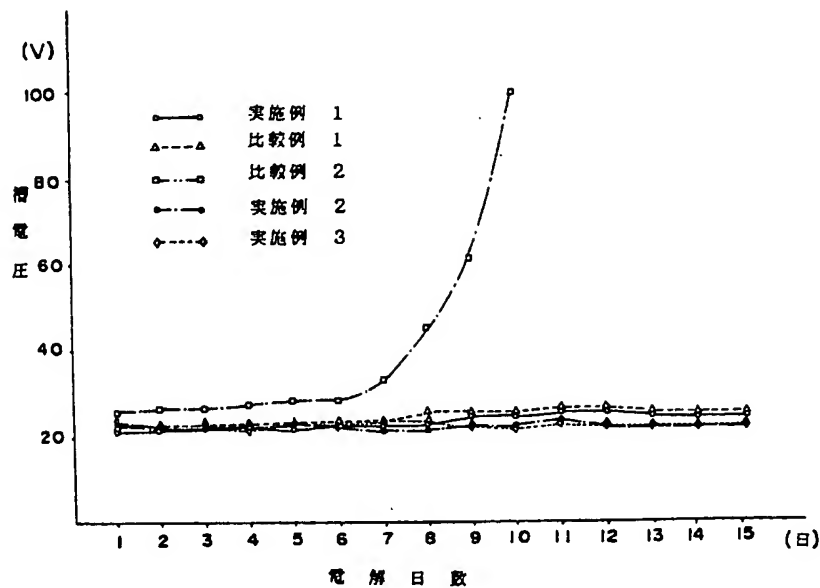
- 1…陰極端子、 2…絶縁物、 3…陰極板、
4…リチウム、 5…セパレーター、
6…陽極合剤、 7…陽極。



第2図



第3図



第1図